# Untersuchungen über den Kristallisationsvorgang von Polymeren unter Spannung

Doktorarbeit
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der
Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Hans-Bernhard Amediek
aus Schloß Neuhaus

Bochum 1976

# Untersuchungen über den Kristallisationsvorgang von Polymeren unter Spannung

Doktorarbeit
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der
Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Hans-Bernhard Amediek
aus Schloß Neuhaus

Bochum 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doktorarbeit eingereicht am: 19.10.1976
Tag der mündlichen Prüfung: 2.12.1976
Referent: Prof. Dr. rer. nat. H. Gleiter
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. E. Hornbogen

## Inhaltsverzeichnis


1. Einleitung 1

1.1 Kristallisation ohne die Einwirkung äußerer Kräfte 1
1.2 Orientierte Kristallisation und dazugehörige Modellvorstellungen 5

2. Experimentelle Untersuchungen 14

2.1 Materialauswahl 14
2.2 Verstreckungsversuche 14
2.3 Röntgenografische Untersuchungen 16
2.4 Elektronenmikroskopie 17

3. Experimentelle Ergebnisse 18

4. Diskussion der Ergebnisse 21

5. Zusammenfassung 30

6. Literaturverzeichnis 33

7. Abbildungen

# 1. Einleitung

## 1.1 Kristallisation ohne die Einwirkung äußerer Kräfte

Die mechanischen Eigenschaften der Polymere hängen entscheidend von den Vorgängen beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase ab. Während man es bei den Metallen mit einzelnen Atomen, die in der Schmelze frei beweglich sind, zu tun hat, sind die Polymere durch das Auftreten von Molekülen in Form von mehr oder weniger langen Ketten, die auch im flüssigen Zustand als solche erhalten bleiben, gekennzeichnet.

Die Anordnung der Ketten in der Schmelze wird durch die größtmögliche freie Entropie bestimmt und kann am besten durch ein Modell von regellosen Knäueln, die untereinander wiederum verknäuelt sind, beschrieben werden[1-4]. Das regellose Knäuel-Modell sagt voraus, daß jedes Molekül eine kugelähnliche Form annimmt, mit einem Durchmesser, der zur Zahl der im Molekül vorhandenen Segmente nicht proportional ist. Bei der Kristallisation erfolgt eine Art des Herausspulens der Moleküle aus den einzelnen Knäueln und eine Umordnung zu kristallinen und amorphen Bereichen, bedingt durch eine Abnahme der Enthalpie und der Entropie in den Kristallen, aber auch in den amorphen Zwischenschichten. Anfangs wurde angenommen, daß sich mehrere benachbarte Moleküle büschelartig aneinander lagern und in bestimmten Gebieten kristalline Bereiche bilden, wobei ein Molekül vielen kristallinen Bereichen gleichzeitig angehört. Es war dies das Modell der sogenannten Fransenmizelle[5-8] und entsprach einer vorwiegend amorphen Matrix

mit einer Anzahl von eingelagerten Kristallen. Die statistische Anordnung von kristallinen und amorphen Bereichen bei diesem Modell erklärt geordnete Strukturen wie z.B. Sphärolithen nur schwer, und das Modell wurde daher in der Folgezeit in den meisten Fällen verworfen. Neueste Untersuchungen lassen jedoch erkennen, daß das Mizellenmodell nicht völlig unbrauchbar ist und in manchen Fällen zu Grunde gelegt werden kann[9].

Untersuchungen an aus Lösung gewonnenen Einkristallen zeigten, daß die Ketten in den Kristallen in gefalteter Form mit gleichmäßiger Faltenlänge vorliegen müssen[10-12], da die Moleküllänge die Ausdehnung der Kristalle in Kettenrichtung um ein Vielfaches überschreitet. Wegen der geringen Wechselwirkung mit anderen Ketten in der Lösung können sich die Moleküle, ausgehend von einem Keim, vollständig durch Faltungen an die Wachstumsfläche anlagern, wobei die einzelne Kette nur einem Kristall zugehörig ist. Die Kristalle im Kompaktmaterial, man spricht in diesem Zusammenhang häufig von Lamellen oder Fibrillen, sind fest miteinander verbunden; die Isolierung einer einzelnen Lamelle ist deshalb sehr schwierig,und es dauerte lange, bis die Ähnlichkeit des Kristallisationsmechanismus vom kompakten Material zum lösungsgewachsenen Einkristall verläßlich nachgewiesen war[13,14]. Beim Polyäthylen z.B. beträgt die Ausdehnung der Lamelle in Kettenrichtung, das ist die c-Richtung in der Elementarzelle[15] (Abb. 1), ca. 10 - 50 nm je nach Kristallisationstemperatur. Die lateralen Ausdehnungen, also in a- und b-Richtung der Elementarzelle, können bis zu mehreren µm betragen. Die Kristallisation aus der

Schmelze muß notwendigerweise unvollständiger sein und einen komplizierteren Ablauf besitzen als die aus der Lösung, da hier jedes Molekül mit vielen anderen Molekülen in engem Kontakt ist. Kein Molekül kann sich somit bewegen, ohne andere mitzuziehen. Diese Tatsache führt zu Baufehlern innerhalb der Kristalle,aber auch zur Bildung der sogenannten amorphen Zwischenbereiche, die aus losen Kettenenden, kleinen und großen Schlaufen und den Verbindungsmolekülen bestehen. Die Verbindungsmoleküle gehören zweien oder mehreren benachbarten Lamellen gleichzeitig an, binden diese aneinander und übertragen Kräfte zwischen den Lamellen.

Am Ende der Kristallisation makromolekularer Stoffe liegt also ein Zweiphasensystem aus kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen vor[16,17], und die entscheidende Frage ist: Wie ist die räumliche Anordnung der beiden komponenten im kompakten Material ? Die Beantwortung dieser Frage ist sicherlich abhängig vom Kristallisationsgrad eines jeweiligen Polymers, der zwischen 0 % und 100 % liegen kann. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß dieses Parameters nicht untersucht, sondern nur auf ein Polymer mit gleichbleibendem Kristallisationsgrad eingegangen, und zwar auf Polyäthylen mit einem Kristallisationsgrad von ca. 75 %, das auch als Versuchsmaterial verwandt wurde.

Charakteristisch für die Kristallisation von Polyäthylen aus der Schmelze ist die sphärolithische Struktur[18-22], die schon sehr früh vorausgesagt wurde[23]. Ein sicheres Anzeichen für das Vorliegen einer solchen Struktur ist das Vorhandensein des "Malteser-Kreuzes" bei der Betrachtung im Lichtmikroskop mit gekreuzten

Nicols[24]. Aus dem Fehlen dieses Malteser-Kreuzes kann aber nicht geschlossen werden, daß keine Sphärolithstruktur vorliegt, da die Sphärolithe so klein sein können, daß sie lichtoptisch nicht mehr aufzulösen sind. Der Bildungsmechanismus der Sphärolithe ist folgender[1-4,22]:

Bei der Abkühlung aus der Schmelze unter den Schmelzpunkt bilden sich an verschiedenen Stellen im Material spontan kristalline Keime,oder es dienen Einschlüsse von nicht polymerem Material als Fremdkeime. Ausgehend von diesen Keimen wachsen Lamellen oder Fibrillen radial durch segmentartigen Anbau von Ketten aus der Flüssigkeit[22], wobei die b-Richtung die Wachstumsrichtung ist,und die Wachstumsfront das Aussehen einer Kugel hat. Während des Wachstums verzweigen sich die Lamellen öfter und verwinden sich dabei kooperativ. Die dabei entstehende Struktur wird als Sphärolith bezeichnet (Abb. 2). Beim Polyäthylen kann das Drehen der Lamellen direkt beobachtet werden durch das Auftreten von alternierenden konzentrischen Bändern bei lichtoptischen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen[25-27]. Zwischen den einzelnen kristallinen Bereichen (Lamellen) befinden sich nicht-kristalline Bereiche, die nicht-polymere Komponenten, nicht-kristallisierbare polymere Komponenten und Kettenteile des Polymeren enthalten. Die Ausrichtung in a- und c-Richtung ist rotationssymmetrisch senkrecht zur Wachstumsrichtung; da diese aber, ausgehend vom Keim, alle Richtungen des Raumes beinhaltet, ergibt sich, röntgenografisch gesehen, trotz der hohen Anisotropie einer einzelnen Lamelle keine Textur. Die einzelnen Sphärolithe wachsen so lange, bis sie aneinanderstoßen und sich gegenseitig behindern. Die Größe eines Sphärolithen

wird also definiert durch die Möglichkeit seines ungehinderten Wachstums, dieses durch die Anzahl der Keimstellen und diese wiederum durch die Anzahl der Fremdkeime und den Grad der Unterkühlung[28].

## 1.2 Orientierte Kristallisation und dazugehörige Modellvorstellungen

Der Einfluß der Orientierung vor der Kristallisation ist gerade in letzter Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen[1,29-44]. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe: Die Kristallisation unter Spannung ist einerseits ein Modellsystem zum Studium der physikalischen Grundlagen dieses Vorganges,und andererseits erfolgt bei vielen technologischen Prozessen die Kristallisation von Polymeren ausgehend von bewegten Lösungen oder von unter Spannung stehenden Schmelzen. Diese Tatsache macht sich bemerkbar im Vorhandensein bestimmter Texturen. Die Morphologien, die sich dabei ergeben, unterscheiden sich erheblich von den Einkristall- bzw. Sphärolithstrukturen, die beim Abkühlen von unbewegten Lösungen oder relaxierten Schmelzen entstehen.

Beim Vorhandensein eines bestimmten Geschwindigkeitsgradienten entsteht bei der Kristallisation von PE aus der Lösung in einem Temperaturbereich, in dem normalerweise noch keine Kristallisation auftritt, die sogenannte Shish-Kebab-Struktur[39-44]. Während manche Autoren[42-44] ein helixartiges Lamellenwachstum mit anschliessendem "girlandenähnlichem" Auseinanderziehen der Lamellen vorschlagen, bestehen nach den Vorstellungen von Pennings und Kiel[41] die Shish-Kebabs aus einem Zentralfaden mit einem Durchmesser

von ca. 5 nm, auf den Platten in einer Größenordnung von ca 1 µm unregelmäßig aufgewachsen sind (Abb. 3). Der Geschwindigkeitsgradient bewirkt die Bildung von Fasern, in denen die Ketten mit den höchsten vorkommenden Molekulargewichten in gestreckter Form vorliegen, und die als Keime für die danach aufwachsenden Faltlamellen dienen. Der Schluß, daß die Molekülketten in den Fasern gestreckt sind, wird aus einer deutlichen Schmelzpunkterhöhung gegenüber den Faltkristallen, wie sie in der Flory-Theorie ausführlich dargestellt wird[45], gezogen. Eine ähnliche Schmelzpunkterhöhung kann auch bei unter hohen Drücken (> 3 kbar) kristallisierten und elektronenmikroskopisch nachweisbar aus gestreckten Ketten bestehenden Lamellen beobachtet werden[46-48].

Das Kristallisationsverhalten von PE aus einer orientierten Schmelze ist abhängig von der Höhe der vorliegenden Spannung. Übereinstimmend wird festgestellt[29-39,49,50], daß sich, unter der Einwirkung einer hohen Spannung, wie sie z.B. beim Spinnen von Fasern, hervorgerufen durch Dehnungsgeschwindigkeiten von 15 $s^{-1}$ und mehr, vorliegt, die c-Achse vornehmlich in Spannungsrichtung ausgerichtet ist und die a- und b-Achsen rotationssymmetrisch dazu senkrecht liegen. Die gleiche Orientierung stellt sich auch beim Warmverstrecken und Kaltverstrecken von PE ein[51-54]. Die sich daraus ergebende Morphologie ist lamellar oder fibrillar, besitzt aber nur wenige gestreckte Ketten, sondern besteht überwiegend aus kristallinen Faltbereichen mit der Kettenrichtung mehr oder weniger parallel zur Spannungsrichtung und amorphen Zwischenbereichen. Die Kristallisation unter dem Einfluß niedriger Spannung, wie sie z.B. bei der Extrusion von Blasfolien mit einer Abzugsge-

schwindigkeit von mehreren m/min vorliegt, ist wesentlich komplexer und gab Anlaß zu unterschiedlichen Deutungsmöglichkeiten.

Holmes et al[55] stellten bei Röntgenuntersuchungen an extrudierten Schlauchfolien fest, daß sich nicht, wie eigentlich erwartet wurde, die c-Achse parallel zur Abzugsrichtung ausrichtete, sondern daß die a-Achse vornehmlich in dieser Richtung orientiert war. Untersuchungen der optischen Doppelbrechung, die ebenfalls Aussagen über die Lage der Molekülketten ermöglicht, zeigten jedoch, daß die Ketten nicht, wie bei einer reinen a-Textur angenommen würde, senkrecht zur Abzugsrichtung, sondern nur bevorzugt in Abzugsrichtung orientiert waren. Holmes erklärte dies mit einer Doppelorientierung und postulierte, daß neben der Ausrichtung der a-Achse in den kristallinen Bereichen die Ketten in den amorphen Bereichen vorzugsweise parallel zur Abzugsrichtung liegen müßten. Die Schärfe dieser Doppelorientierung sei abhängig von der vorhandenen Spannung und steige mit zunehmender Spannung in beiden Bereichen gleichzeitig an.

Eine hydrodynamische Deutung der a-Textur wurde von Aggarwal und anderen gegeben[56,57] (Abb. 4). Sie führen aus, daß es in einer unter Fließbedingungen kristallisierenden Schmelze zuerst zur Bildung von nadelähnlichen Keimen mit der längeren Achse quer zur Fließrichtung kommt. Während des Fließens drehen sich die Nadeln, ähnlich den Borsten einer Flaschenbürste, wobei nun die längere Achse, die gleich der a-Achse gesetzt wird, in Fließrichtung zeigt. Nach dem vollständigen Erstarren wird sich daher eine a-Orientierung ausgebildet haben.

Im Gegensatz dazu untersuchten Judge und Stein[58] vernetzte, kaltgezogene und danach unter konstanter Last oder konstanter Länge erneut aufgeschmolzene und wieder kristallisierte Filme. Sie unterschieden dabei zwei Kristallisationsmechanismen (Abb. 5). Bei geringer vorausgegangener Verstreckung bilden sich ihrer Meinung nach Faltkristalle mit der Kettenachse quer zur Zugrichtung. Diese "intramolekulare Kristallisation" muß der Theorie nach mit einer Verkürzung der Probe verknüpft sein, wie sie auch tatsächlich beobachtet wird und entspricht einer a-Orientierung der Probe. Bei höheren Verstreckungsgraden bilden sich Bündelkristalle, die aufgrund "intermolekularer Kristallisation" entstehen, und die eine c-Orientierung besitzen. Der Übergang zwischen diesen beiden Kristallisationsformen ist abrupt und wird durch die niedrigere freie Energie der "intermolekularen Kristallisation" gegenüber der "intramolekularen Kristallisation" ab einer bestimmten Dehnung bestimmt.

Anderson[59] und Kobayashi[60] erklärten unabhängig voneinander das Vorhandensein einer a-Orientierung durch helixartiges Wachsen von Lamellen in Abzugsrichtung, bedingt durch eine Schraubenversetzung (Abb. 6). Die sich dabei ergebende exakte Orientierung ist identisch mit dem Burgersvektor dieser Schraubenversetzung und von einem (h O 1)-Charakter mit h >> 1.

Ein weiteres Modell, das zur Erklärung der a-Orientierung herangezogen werden kann, wurde zuerst von Keller vorgeschlagen[61-64]. Sein Reihenstruktur-Modell (Abb. 7), das später auch auf andere Polymere erweitert wurde[65-67], sagt aus, daß die Kristallisation von vernetztem PE unter Fließbedingungen, wie sie z.B. bei der

Extrusion vorliegen, nicht mehr von Punktkeimen, wie bei der ruhenden Kristallisation, ausgeht, sondern entlang von Fließlinien stattfindet. Er nimmt an, daß sich zu Beginn lange Reihenkeime, in diesem Modell Fasern mit gestreckten Ketten (Durchmesser wenige nm) ähnlich dem Zentralfaden bei der Shish-Kebab-Struktur[41], parallel zur Fließrichtung bilden und darauf anschließend Lamellen mit b als Wachstumsrichtung aufwachsen. Die Höhe der vorliegenden Spannung beeinflußt dabei sowohl die Keimdichte, als auch die Anordnung der Lamellen. Bei niedrigen Spannungen ist der laterale Abstand der Reihenkeime gering und die darauf aufgewachsenen Lamellen liegen in gedrehter Form vor, wobei a und c rotationssymmetrisch in der Ebene senkrecht zu b verteilt sind; bei hohen Spannungen sind sehr viele Keime vorhanden,und die Lamellen liegen in ebener Form mit c in Fließrichtung vor. Dazwischen liegt ein Bereich, bei dem die Drehung der Lamellen unvollkommen ist, und unter der Voraussetzung, daß diese Drehung auch ungleichförmig ist, ist eine a-Orientierung denkbar.

Desper[68] untersuchte in seiner Arbeit mehrere extrudierte Schlauchfolien und stellt ebenfalls eine bevorzugte a-Orientierung fest. Zur Erklärung schlägt er eine aus zwei verschiedenen Bereichen bestehende Struktur eines anisotrop wachsenden Sphärolithen vor (Abb. 8). Senkrecht zur Abzugsrichtung (äquatoriale Region) nimmt er eine Reihenstruktur an, wie sie von Keller[61-64] beschrieben wurde. In Abzugsrichtung (polare Region) rotieren die Kristalle um eine bestimmte Richtung in der a-c-Ebene, wobei diese Richtung parallel zur Abzugsrichtung liegt. Es handelt sich im letzteren Bereich um eine ähnliche Orientierung wie sie von

Kobayashi[60] und Anderson[59], dort aber für helixartiges Wachstum beschrieben wurde. Die beiden Grenzfälle sind dann gegeben, wenn entweder die Keimdichte in Abzugsrichtung sehr hoch ist, das entspricht einer reinen Reihenstruktur, oder wenn die Keime in Abzugsrichtung sehr weit, aber in der Ebene senkrecht dazu sehr eng liegen, das entspricht einer Struktur mit geneigten Ketten, wie sie z.B. bei Holmes und Palmer beschreiben wird[69].

Hendus und andere[70] modifizieren das Reihenstrukturmodell dahingehend, daß sie als das die Textur bestimmende Kriterium das Wechselspiel zwischen Molekülorientierung und Molekülrelaxation ansehen. Ist die Relaxationsgeschwindigkeit größer als die Dehnungsgeschwindigkeit, so ist eine vollständige Relaxation möglich, und es bleibt keine elastische Spannung zurück. Als Folge davon wird die Schmelze sphärolithisch erstarren. Wenn die Dehnungsgeschwindigkeit jedoch größer als die Relaxationsgeschwindigkeit ist, liegen in der Schmelze elastische Spannungen vor, und die Erstarrung erfolgt,wie im Reihenstrukturmodell von Keller beschrieben[61-64]. Der Zeitpunkt, an dem die Dehnungsgeschwindigkeit genau so groß wie die Relaxationsgeschwindigkeit wird, ist durch das erste Auftreten elastischer Spannungen und dadurch bedingt durch den Beginn der Reihenkeimbildung gekennzeichnet. Der molekulare Mechanismus der Reihenkeimbildung wird nicht diskutiert.

Ein Modell, ähnlich dem von Keller und Hendus, wurde von Nagasawa und Mitarbeitern diskutiert[71] (Abb. 9). Sie schlagen eine Stabstruktur vor, bei der, ausgehend von einem Zentralfaden, der in Zugrichtung ausgerichtet und c-orientiert ist, Lamellen mit einer

geringen Anzahl von Drehungen vornehmlich mit a in Zugrichtung orientiert sind. Es wird rechnerisch nachgewiesen, daß unabhängig vom Verdrehwinkel der Lamellen jeder einzelne Stab in sich eine a-Orientierung aufweist. Die Anzahl der Drehungen und damit die Dicke des Stabes ist proportional zur Abzugsgeschwindigkeit.

Das Vorhandensein einer echten a-Orientierung wird von Kawai und Mitarbeitern negiert[72]. Sie behaupten, die röntgenografischen Ergebnisse bei vernetzten Proben seien auf in Zugrichtung gestapelte Lamellenpakete zurückzuführen, deren molekulare Achse bei geringen Verstreckungsgraden um bis zu 70° gegenüber der Zugrichtung verkippt sein kann (Abb. 10). Bei der Kristallisation komme es zuerst zur Bildung einzelner Lamellen mit der Wachstumsrichtung b senkrecht zur Zugrichtung, die durch gestreckte Verbindungsmoleküle verbunden sind (Abb. 10a-c). Dadurch wird, zusätzlich zur vorausgegangenen Bestrahlung, ein stabiles Netzwerk gebildet. Die Anordnung der sich später bildenden Lamellen ist abhängig von der vorliegenden Spannung. Bei niedriger Spannung werden die Ketten in den Lamellen, hervorgerufen durch eine zusätzliche Spannung senkrecht zur Zugrichtung, gegenüber der Zugrichtung verkippt (Abb. 10d). Bei höheren Spannungen, bedingt durch einen jetzt herrschenden Druck senkrecht zur Zugrichtung, sind die Ketten exakt in Zugrichtung geordnet. Die zum Nachweis der a-Orientierung herangezogene starke Intensität des (200)-Reflexes am Meridian sei lediglich eine Überlappung der beiden um 70° zur Zugrichtung versetzt liegenden (200)-Reflexmaxima. Der Übergang der beiden Maxima mit steigendem Verstreckungsgrad zum Äquator hin, also zur exakten c-Orientierung, wird, wie bei an-

deren auch[73], als kontinuierlich angenommen.

Kitamaru und andere führen aus, daß die a-Orientierung bei der Kristallisation vernetzter und schwach verstreckter Proben allein auf die vorausgegangene Vernetzung zurückzuführen ist[74]. Sie glauben, daß es, bedingt durch die Bestrahlung, zuerst bei relativ hohen Kristallisationstemperaturen zur Bildung eines stabilen Netzwerkes mit c parallel zur Zugrichtung kommt. Der zu diesem Zeitpunkt noch vorhandene schmelzflüssige Anteil nicht vernetzter Ketten kristallisiert bei der normalen Kristallisationstemperatur aus geometrischen Gründen mit a parallel zur Zugrichtung an und ergibt röntgenografisch so eine a-Orientierung. Diese verschwindet aber bis auf einen sehr geringen Anteil, falls vor der Kristallisation die nicht vernetzten Ketten z.B. durch Gelfraktionierung herausgelöst werden. Dieser experimentelle Befund wird von den Autoren als Beweis für ihre Theorie angesehen.

Die Anzahl der hier beschriebenen Modelle zeigt, daß das Problem der Kristallisation unter der Einwirkung niedriger Spannung noch nicht geklärt ist. Die Untersuchungen lassen sich insgesamt in zwei verschiedene Gruppen einteilen:

1. Kristallisation unter statischen Bedingungen bei konstanter Last oder konstanter Länge, wobei das Material zuvor vernetzt und kalt- bzw. heißverstreckt worden war. Damit sollte erreicht werden, daß die Relaxationszeit für äußere Spannungen groß gegenüber der Versuchsdauer ist.

2. Kristallisation unter Fließ- oder Extrusionsbedingungen, d.h.

Aufbringen von Spannungen durch permanente Verformung, so daß die Relaxationsvorgänge nicht in der Lage sind, diese Spannungen während der Erstarrung abzubauen.

Bei der ersten Gruppe wurden Untersuchungen an vernetzten Polymeren bei gezielter Variation bestimmter Parameter durchgeführt, dagegen blieben die Untersuchungen bei der zweiten Gruppe auf unvernetzte Proben beschränkt, wobei allerdings die Erstarrungsbedingungen nicht genau bekannt waren. Um sowohl den Nachteil des Vernetzens als auch den unkontrollierter Versuchsbedingungen auszuschalten, sollte es deshalb Ziel dieser Arbeit sein, durch Anwendung kontrollierter Versuchsbedingungen die Erstarrungsvorgänge unter Dehnung in nicht-vernetzten Polymeren zu untersuchen. Als Modellsystem wurde Polyäthylen verwendet. Durch systematische Variation der Dehnung mit der Dehnungsgeschwindigkeit während des Erstarrungsvorganges sollte geklärt werden, durch welchen Mechanismus es zum Entstehen der a-Textur kommt und wie der Übergang zur c-Textur erfolgt.

## 2. Experimentelle Untersuchungen

### 2.1 Materialauswahl

Als Versuchsmaterial wurde wegen seines regelmäßigen Aufbaues und seiner damit zusammenhängenden hohen Kristallinität ein lineares Polyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_w$ = 70 000 ausgewählt. Das Material lag im Ausgangszustand in zwei Modifikationen, als Blasfolie mit einer Dicke von ca. 20 µm und als spritzgegossene Platte mit einer Dicke von ca. 4 mm vor. Es erfolgte keinerlei Vernetzung, weder vor noch während der Versuche.

### 2.2 Verstreckungsversuche

Mehrere spritzgegossene Platten wurden zuerst, um die beim Spritzgießvorgang eingefrorenen Spannungen und Orientierungen abzubauen, bei einer Temperatur von 160 °C 1 h lang an Luft aufgeschmolzen. Aus dem so entstandenen Block wurden Rundproben mit einem Durchmesser von 7 mm hergestellt. Die Proben wurden röntgenografisch untersucht und dabei festgestellt, daß sie texturfrei waren. Die Verstreckung erfolgte um verschiedene Beträge mit verschiedenen Geschwindigkeiten oberhalb der Schmelztemperatur. Dazu wurden Proben im Wärmeschrank an einem Stativ hängend, an einem Ende fixiert und durch das Aufbringen von Gewichten am anderen Ende in Längsrichtung gedehnt. Unterschiede in den Gewichten entsprachen Unterschieden in den Dehnungsgeschwindigkeiten. Zu Beginn der Verformung lagen diese zwischen $0{,}2 \pm 0{,}02\ s^{-1}$ und $5{,}4 \pm 0{,}5\ s^{-1}$. Sie nahmen aber bei großen Dehnungen, oberhalb von ca. 400 % erheblich zu, da in diesem Bereich die Querschnittsabnahme und damit bei gleich-

bleibender Last die Spannung überproportional groß wurde. Das Abschrecken der Proben in Wasser während verschiedener Stadien der Verformung führte zu unterschiedlichen Dehnungsgraden, die aber aus dem eben angeführten Grund auf einen Maximalwert von 400 % begrenzt waren.

Die Blasfolien wurden, um texturfreie Proben zu bekommen, auf einer dünnen Aluminiumfolie ebenfalls erneut aufgeschmolzen. Während dieses Vorganges "sinterte" die PE-Folie an die Aluminiumfolie an, so daß die ebene Form der PE-Folie erhalten blieb. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Aluminiumfolie mit Natronlauge weggelöst,und aus der PE-Folie wurden 5 mm x 10 mm große Proben ausgeschnitten. In einer speziellen Vorrichtung (Abb. 11) erfolgte die Dehnung wiederum im schmelzflüssigen Zustand um verschiedene Beträge mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die Proben wurden während dieses Vorganges in Wasser abgeschreckt. Die Länge der Distanzstücke bestimmte den Dehnungsgrad, bei diesen Versuchen zwischen 50 % und 500 %, und der Einbau von Federn mit jeweils verschiedener Federkonstante ermöglichte unterschiedliche Dehnungsgeschwindigkeiten im Bereich zwischen $1{,}2 \pm 0{,}1\ s^{-1}$ und $11{,}8 \pm 1{,}2\ s^{-1}$. In einem zusätzlichen einachsigen Druckversuch wurden 10 mm dicke Rundproben bei einer Verformungsgeschwindigkeit von $1{,}2 \pm 0{,}1\ s^{-1}$ deformiert. Die Temperatur bei diesem Versuch lag oberhalb des Schmelzpunktes,und die Proben wurden sofort danach in Wasser abgeschreckt.

## 2.3 Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografische Bestimmung erfolgte mit Hilfe eines Philips-Texturgoniometers (Typ 1078). Dabei wird, in Abhängigkeit von der Probenorientierung und bezogen auf den einfallenden Röntgenstrahl, die Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlen für einen bestimmten Reflex ermittelt. Dies entspricht einem Abfahren der Lagenkugel auf einer spiralförmigen Bahn vom Nord- zum Südpol oder umgekehrt[75,76]. Der Unterschied in der Ganghöhe betrug bei diesen Untersuchungen $5^{\circ}$ pro Umdrehung. Die Meßwerte wurden auf einem x-y-Schreiber aufgezeichnet, wobei die x-Achse der Abwicklung der Spirale und die y-Achse der Intensitätshöhe entsprach. Da die Umlauflänge der Spirale an jeder Stelle der Lagenkugel verschieden ist (sie schwankt zwischen den Werten 0 am Pol und dem Äquatorumfang), mußte das Intensitätsprofil in der üblichen Weise entzerrt werden[76]. Die so gewonnenen integralen Intensitäten wurden mit den entsprechenden Werten einer orientierungsfreien Probe mit den gleichen äußeren Abmessungen normiert. Für die Orientierungsbestimmungen wurde der (200)-Reflex, der (020)-Reflex und der (110)-Reflex ausgewählt; der (002)-Reflex wurde nicht gewählt, da er sehr schwach ist und außerdem noch von den (421)- und (520)-Reflexen überlagert ist, deren Intensitäten das 0,4-fache, bzw. das 0,25-fache dieses Reflexes betragen. Die Darstellung der Verteilungsdichte erfolgte in der üblichen Weise in Polfiguren unter Zuhilfenahme des Wulf'schen Netzes[75].

## 2.4 Elektronenmikroskopie

Die Präparationstechniken für die Durchstrahlungselektronenmikroskopie von kompaktem Material sind sehr umstritten, und es gibt bis heute noch kein Verfahren, von dem man sagen kann, daß es universell verwendbar ist. Nach Erprobung verschiedenster Verfahren wurde für diese Untersuchungen ein Kontrastierverfahren für die Ultragefriermikrotomie nach Kanig angewandt[77]. Bei diesem Verfahren werden die Proben zunächst 6 h lang mit flüssiger Chlorsulfonsäure behandelt. Dabei reagieren selektiv nur die amorphen Bereiche mit der Säure. Anschließend werden die Proben in mehreren Schritten ausgewaschen, und es werden bei einer Temperatur von ca. -100 °C elektronenmikroskopisch durchstrahlbare Dünnschnitte angefertigt. Die darauffolgende Behandlung mit einer 1 %igen wässrigen Uranylacetatlösung führt zur Beladung der vorher gebildeten Sulfonsäuregruppen mit Uranylgruppen und sorgt so für die nötige Kontrastverstärkung. Durch die Kontrastierung erscheinen die amorphen Bereiche dunkel, die kristallinen hell. Voller Kontrast entsteht nur da, wo die jeweilige Lamellennormale senkrecht zum einfallenden Strahl orientiert ist. Liegen die Lamellen schräg zum Strahl oder sind im Schnitt gekrümmt, so verschwindet der Kontrast teilweise oder sogar ganz. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein EM 300 der Firma Philips verwandt, die Betriebsspannung betrug 100 kV.

## 3. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 12 - 16 zeigen die Polfiguren der a-Achse, der b-Achse und der beiden (110)-Netzebenennormalen für die mit unterschiedlichen Dehnungsgeschwindigkeiten verstreckten Rundproben A-E. Die Dehnungsbeträge waren für die Proben A, C und E unterschiedlich, für die Proben B und D gleich.

Man erkennt aus den Polfiguren, daß die Schärfe der Ausrichtung der a-Achse in Zugrichtung (MD) mit steigender Dehnungsgeschwindigkeit zunimmt. Die Anordnung der b-Achse und der beiden (110)-Netzebenennormalen ist rotationssymmetrisch zur Zugrichtung. Dabei liegen die b-Achse vorwiegend senkrecht und die beiden (110)-Normalen vorwiegend unter einem Winkel von ca. $60^{\circ}$ zur Zugrichtung verteilt. Mit steigender Dehnungsgeschwindigkeit nimmt der Orientierungsgrad von b und (110), mit Ausnahme der Werte für die Probe C, die erheblich höher liegen, ebenfalls zu. Auffallend ist, daß bei jeder einzelnen Probe die Ausrichtung von b immer schärfer ist als die Ausrichtung von a (vgl. Abb. 12 - 16). Beim Überschreiten einer bestimmten Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_{R\ max} = 5{,}5\ s^{-1}$ geht die a-Orientierung spontan in eine scharfe c-Orientierung über (Abb. 24).

Die röntgenografische Untersuchung der verstreckten Flachfolien zeigte auch mit zunehmender Dehnungsgeschwindigkeit zunehmende a-Orientierung, die beim Überschreiten der Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_{F\ max} = 12\ s^{-1}$ in eine reine c-Orientierung umschlug. Die Anordnung der b-Achse und der (110)-Normalen war aber in diesem Falle nicht mehr rotationssymmetrisch zur Zugrichtung, sondern b lag in

der Folienebene senkrecht und (110) ebenfalls in der Folienebene unter ca. 60° zur Zugrichtung. Die Verformung der Proben im Druckversuch erbrachte keinerlei röntgenografisch meßbare Orientierung.

Abb. 17 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes einer orientierungsfreien, sphärolithischen Rundprobe. Die erkennbaren hellen und dunklen Bereiche sind an vielen Stellen der Probe scharf gegeneinander abgegrenzt und lassen auf dort parallel zum Strahl angeordnete Lamellen schließen. Die Lamellen liegen gruppenweise beieinander und besitzen im Mittel keine Vorzugsorientierung. Schnitte in verschiedene Richtungen der Probe ergaben immer eine Morphologie, die der von Abb. 17 entspricht. Abb. 18 stammt von einem Schnitt parallel zur Zugrichtung einer mit $\dot{\varepsilon}_{R\ max} \approx 1{,}4\ s^{-1}$ verstreckten Rundprobe. Die Lamellen sind büschelartig mit ihrer Längsachse vorwiegend senkrecht zur Verstreckungsrichtung angeordnet und die Bündel zeigen Drehungen um diese Längsachse. Die dazugehörige Aufnahme des Schnittes senkrecht zur Zugrichtung (Abb. 19) zeigt eine ähnliche Struktur wie die sphärolithische Probe, jedoch ist die Anzahl der schräg zur Zugrichtung stehenden Lamellen wesentlich größer. Die Morphologie einer mit hoher Geschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_{R\ max} \approx 5\ s^{-1}$ verstreckten Rundprobe ist parallel zur Zugrichtung durch das Auftreten zweier verschiedener Gebiete gekennzeichnet (Abb. 20). In dem einen Gebiet sind Lamellen zu erkennen, die nahezu senkrecht zur Zugrichtung ausgerichtet sind und die sich in dem anderen Gebiet, das kontrastlos erscheint, durch Drehung um 90° parallel zur Zugrichtung angeordnet haben. Der Schnitt senkrecht zur Zugrichtung (Abb. 21)

zeigt daher relativ kurze Lamellenpakete, die parallel zur Zugrichtung stehen und dann wieder verschwinden. Eine mittlere Vorzugsorientierung der Lamellenpakete in der Ebene senkrecht zur Zugrichtung ist nicht festzustellen. Verformungen bei jeder Geschwindigkeit oberhalb von $\dot{\varepsilon}_{R\ max}$ führen zu einer Anordnung der Lamellen senkrecht zur Zugrichtung (Abb. 22), wobei die Lamellen Abmessungen von ca. 0,2 µm besitzen. Im Schnitt senkrecht zur Zugrichtung (Abb. 23) sind keine Lamellen zu erkennen, was darauf schließen läßt, daß die Lamellen nicht drehen.

## 4. Diskussion der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit gewonnenen röntgenografischen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß beim Erstarren unter konstanter Dehnung ein Gefüge entsteht, bei dem die a-Achse bevorzugt in Zugrichtung ausgerichtet ist. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Kawai et al[72] und Krigbaum und Roe[73]. Sie hatten festgestellt, daß röntgenografisch gesehen das ursprünglich am Pol vorhandene Intensitätsmaximum des a-Reflexes sich aufspaltete und mit steigender Spannung allmählich zum Pol verlagerte. Das Ansteigen der Spannung bedingte ihrer Meinung nach ein Schärferwerden der von Anfang an vorhandenen c-Textur. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche ergaben jedoch, daß mit zunehmender Dehnungsgeschwindigkeit, was gleichbedeutend mit zunehmender Spannung ist, keine Aufspaltung des Maximums auftrat, sondern daß im Gegenteil das Maximum am Pol größer und schärfer wurde (Abb. 24). Es liegt also eine echte a-Orientierung vor, die erst nach Überschreiten eines kritischen Spannungswertes spontan in eine c-Orientierung umschlägt. Eine Erklärung für diese Diskrepanz zwischen den Messungen von Kawai et al[72] und Krigbaum und Roe[73] und den hier durchgeführten Experimenten kann zur Zeit nicht gegeben werden, ist aber möglicherweise in der vorausgegangenen Vernetzung der von den genannten Autoren untersuchten Proben zu suchen. Eine Arbeit von Kitamaru et al[74] deutet an, daß die Vernetzung einen zusätzlichen, nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das Zustandekommen und die Schärfe der a-Orientierung hat. Deshalb wurde der schwer kontrollierbare Einfluß von Vernetzungen bei der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen. Es hat kei-

nerlei Vernetzung stattgefunden. Im Hinblick auf den komplexen Einfluß, den Vernetzungen auf das Entstehen der a-Textur haben, muß gegenwärtig geschlossen werden, daß jeder akzeptable experimentelle Befund zur a-Textur an nicht vernetzten Proben erhalten werden muß.

Keines der bisher bekannten Modelle für die a-Orientierung vermag alle hier gewonnenen Ergebnisse zu erklären. So sind zwar die röntgenografischen Ergebnisse, vor allem das spontane Umschlagen in die c-Textur, mit einer Struktur, wie sie von Judge und Stein[58] vorgeschlagen wurde, erklärbar. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen schließen jedoch eine Struktur, wie sie von Judge und Stein vorgeschlagen wurde, aus. Es sind weder, wie bei der intramolekularen Kristallisation (Abb. 5a) zu erwarten wäre, überwiegend Lamellen parallel zur Zugrichtung zu erkennen, noch die bei der intermolekularen Kristallisation (Abb. 5b) zu erwartenden Fransenmizellen. Abb. 18 und 20 zeigen, daß bei $\dot{\varepsilon} < \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ lange Lamellen vorwiegend senkrecht zur Zugrichtung angeordnet sind, und daß bei $\dot{\varepsilon} > \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ ein lamellares Gefüge mit kurzen Lamellen vorliegt.

In den Arbeiten von Holmes[55] und Aggarwal[56,57] wurde zur Erklärung der a-Textur das Vorhandensein von Lamellen vorwiegend parallel zur Zugrichtung angenommen (Abb. 4 und 6). Diese Annahme stimmt aber nicht mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen überein. Das Auftreten einer reinen c-Orientierung wird von beiden nicht diskutiert und kann mit Hilfe ihrer Modelle auch nicht erklärt werden.

Kobayashis Modell des helixartigen Lamellenwachstums[60] setzt voraus, daß die Schraubenachse, die identisch mit dem Burgersvektor ist, ein einfacher kristallografischer (h 0 0)-Vektor sein muß. Die kontinuierliche Zunahme der Schärfe der a-Orientierung, wie sie in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurde, wäre nur verständlich, wenn in diesem Modell eine Vielzahl von jeweils anderen Burgersvektoren angenommen würde. Diese Annahme ist aus versetzungstheoretischen Überlegungen nur schwer zu rechtfertigen. Den plötzlichen Übergang von der a- in die c-Orientierung kann dieses Modell ebenfalls nicht erklären.

Eine aus zwei verschiedenen Bereichen zusammengesetzte Struktur, wie sie Desper vorschlug[68] (Abb. 8), würde, obwohl dies dort nicht diskutiert wurde, einen kontinuierlichen Übergang von der a- in die c-Orientierung vermuten lassen. Bei kleinen Spannungen würde die polare Region überwiegen, bei mittleren die äquatoriale mit gedrehten Lamellen, bei großen die äquatoriale mit flachen Lamellen. Dies steht im Widerspruch zu dem hier gefundenen Ansteigen der a-Orientierung (Abb. 24),und auch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen geben keinen Hinweis auf das gleichzeitige Vorhandensein zweier verschiedener Strukturen.

Das Reihenstruktur-Modell von Keller[61] schlägt in seiner ursprünglichen Form gleichmäßig gedrehte Lamellen vor, deren Wachstumsrichtung b senkrecht zur Spannungsrichtung liegt (Abb. 7a). Mit zunehmender Spannung wird die Drehung immer unvollkommener, wobei die c-Achse bevorzugt in Spannungsrichtung ausgerichtet wird, bis die Drehung schließlich entfällt und c vollständig in

Zugrichtung zeigt. Gleichzeitig wird die a-Textur mit der Annahme einer ungleichförmigen Drehung der Lamellen erklärt, wobei nun die a-Achse bevorzugt in Spannungsrichtung ausgerichtet sein soll. Die b-Achse steht in diesem Modell senkrecht zur Spannungsrichtung, da sie als Wachstumsachse der Lamellen postuliert wird. Das beobachtete Schärferwerden der a-Textur, mit dem anschließenden plötzlichen Übergehen in die c-Textur, wird von dem Modell in seiner gegenwärtigen Form nicht explizit vorausgesagt.

Die Arbeiten von Hendus et al[70] und Nagasawa et al[71] gaben Anregungen für ein Modell, das basierend auf dem Reihenstrukturmodell in der Lage ist, alle beschriebenen experimentellen Ergebnisse zu interpretieren.

Zum Verständnis des Kristallisationsvorganges unter Spannung erscheint es notwendig, zwei Vorgänge zu betrachten:

a) den Einfluß der Spannung auf den Keimbildungsvorgang
b) den Einfluß der Spannung auf den Wachstumsvorgang, genauer das Wachstum der Lamellen.

Der Einfluß der Spannung auf den Keimbildungsvorgang ist theoretisch und experimentell ausführlich untersucht worden durch Rechnungen und Messungen an Polymerschmelzen und Lösungen unter Spannung[45, 78-80]. Beide Untersuchungen führen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß die Ausrichtung der Moleküle durch die äußere Spannung den Kristallisationsvorgang stark beschleunigt. Die Inkubationszeit der Keimbildung nimmt mit zunehmender Spannung ab, und die Zahl der Keime steigt an.

Der Einfluß der Spannung auf den Wachstumsvorgang der Lamellen läßt sich abschätzen durch Betrachtung der Änderung der freien Energie einer wachsenden Lamelle im elastischen Spannungsfeld. Aus den Betrachtungen des konzentrischen Ringsystems im lichtoptischen Bild eines Polyäthylensphärolithen weiß man, daß ohne äußere Spannung eine wachsende Polyäthylenlamelle beim ungestörten Wachstum in die Schmelze gleichförmig um die b-Achse dreht. Für diese Drehung wurden eine Reihe von Gründen vorgeschlagen[22,81-83], die aber hier nicht weiter diskutiert werden sollen, da lediglich die experimentell gesicherte Gleichförmigkeit der Drehung relevant ist (Abb. 2 und 17). Wächst nun die gleiche Lamelle in eine Schmelze mit einem überlagerten äußeren elastischen Spannungsfeld (beim Erstarren eines Polymers läßt sich ein äußeres elastisches Spannungsfeld durch Ziehen der Schmelze mit konstanter Dehnrate $\dot{\varepsilon}$ überlagern), so hängt wegen der elastischen Anisotropie des PE-Gitters die freie Energie dieser Lamelle und damit ihre freie Energiedifferenz zur umgebenden Schmelze von der kristallografischen Orientierung der Lamelle bezüglich der Richtung der äußeren Spannung ab. Da die freie Energiedifferenz proportional der Wachstumsgeschwindigkeit der Lamelle ist, bedeutet das: Die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamelle ändert sich mit jeder Änderung der kristallografischen Orientierung der Lamelle bezüglich der Spannungsrichtung. Nimmt man einen überlagerten, einachsigen elastischen Dehnungszustand an, so ist die elastisch gespeicherte Energie in einem Volumenelement der Lamelle

$$U = \frac{E_x \cdot \varepsilon_{el}^2}{2}$$

U = elastisch gespeicherte Energie pro Volumen

$E_x$ = Elastizitätsmodul in eine bestimmte Gitterrichtung

$\varepsilon_{el}$ = elastischer Anteil der Dehnung

Da für Polyäthylen[84-86] $E_a < E_b < E_c$ ($E_a$ bedeutet Elastizitätsmodul in a-Richtung) ist, folgt, daß die geringste elastische Energie in einer Lamelle gespeichert wird, deren kristallografische a-Achse parallel zur äußeren Spannung ist; die höchste elastische Energie wird gespeichert, wenn c parallel zu $\sigma$ ist. Es ist also für eine Lamelle, die in eine Schmelze konstanter Temperatur hineinwächst, für die a-Orientierung die Unterkühlung am größten, und daher wird sie für diese Orientierung am schnellsten wachsen. Aus energetischen Gründen ist folglich zu erwarten, daß die Lamelle beim Erstarren in einem äußeren Spannungsfeld nicht mehr gleichförmig um die b-Achse dreht, sondern ungleichförmig in dem Sinne, daß sie möglichst lange die a-Achse parallel zur Spannungsrichtung zu halten versucht und dann rasch durch die Stellung hindurch wächst, in der c parallel zur Spannungsrichtung liegt. Auf diese Weise entsteht eine Lamellendrehung, wie sie in Abb. 25 angedeutet ist. Wegen $U \sim \varepsilon_{el}^2$ wird dieser Effekt um so stärker ausgeprägt, je größer die angelegte äußere Spannung ist.

Die Textur, die auf Grund des modifizierten Reihenstruktur-Modells zu erwarten ist, läßt sich daher aus dem "Wettbewerb" zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit und ungleichförmiger Lamellendrehung als Funktion der äußeren Spannung verstehen. Bei kleinen äußeren Spannungen werden zunächst wenige, weit auseinander liegende Reihenkeime entstehen, auf die Lamellen aufwachsen (Abb. 25a). Wegen

der kleinen Spannung ist aber die Drehung der Lamellen noch nahezu gleichförmig und ergibt daher nur eine schwache Bevorzugung der a-Achse in Zugrichtung (schwache a-Textur).

Steigert man die Spannung, so werden zwei Anderungen in der Struktur des erstarrenden Polymers eintreten. Einmal wird die Dichte der Reihenkeime steigen (d.h. ihr mittlerer Abstand nimmt ab), und zusätzlich wird die Drehung der aufwachsenden Lamellen so erfolgen, daß in zunehmendem Maße die a-Achse in Spannungsrichtung liegt (Abb. 25b). Solange der Abstand der Reihenkeime groß gegenüber der Drehperiode der Lamellen ist, bewirkt eine steigende äussere Spannung eine Verschärfung der a-Textur, was in der Tat beobachtet wird (Abb. 24).

Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erwartet man Lamellen, die senkrecht zur Spannungsrichtung wachsen und sowohl in Schnitten senkrecht als auch parallel zur Spannungsachse ab und zu von der Seite gesehen erscheinen. Dies wird ebenfalls experimentell bestätigt (Abb. 18 - 19). Steigert man nun die äußere Spannung so weit, daß der mittlere Reihenkeimabstand kleiner wird als die halbe Drehperiode der Lamellen, so kommt es zu einem Umschlagen der Textur, das sich folgendermaßen verstehen läßt. Wegen der Epitaxie zwischen Reihenkeim und Lamelle muß im keimnahen Bereich der Lamelle die c-Achse etwa parallel zur Spannungsrichtung unabhängig von der äußeren Spannung ausgerichtet sein. Erst in den weiter entfernt liegenden Teilen der Lamelle bewirkt die Lamellendrehung, daß die a-Achse sich parallel zur Richtung der äußeren Spannung stellen kann, und dadurch ergibt sich röntgenografisch der Ein-

druck der a-Textur. Ist die äußere Spannung so groß, daß der Abstand der Reihenkeime kleiner ist als die Wachstumsstrecke, die die Lamelle benötigt, um in die a-Lage zu drehen, dann behindern sich die von benachbarten Reihenkeimen ausgehenden Lamellen im Wachstum so früh, daß keine von ihnen in die a-Lage drehen kann (Abb. 25c). Das bedeutet, daß in allen Lamellen die c-Achse parallel zur Spannungsrichtung angeordnet ist, und es ergibt sich röntgenografisch eine c-Textur.

Da beim Lamellenwachstum die elastisch gespeicherte Energie nur quadratisch abhängig vom elastischen Anteil der Dehnung $\varepsilon_{el}$ ist, die Keimdichte aber in exponentiell quadratischer Abhängigkeit von $\varepsilon_{el}$ steht[80], reicht eine kleine Zunahme von $\dot{\varepsilon}$ aus, um den Abstand der Reihenkeime von der vollen Länge der Drehperiode auf weniger als die halbe Länge zu verringern und damit das Umschlagen von der a-Textur in die c-Textur erfolgen zu lassen. Dieses Ergebnis stimmt mit den berichteten Beobachtungen (Abb. 24) überein und erklärt ebenfalls die beobachteten Morphologien der Lamelle als Funktion der äußeren Spannung (Abb. 18 - 23).

Die bei den Rundproben auftretende Rotationssymmetrie senkrecht zur Zugrichtung wurde bei den Flachproben nicht beobachtet. Da die Dicke der Flachfolien etwa gleich der Drehperiode der PE-Lamellen ist, wurden Flachfolien für die weiteren Untersuchungen nicht mehr verwendet, weil zu erwarten war, daß Oberflächeneffekte die entstehende Textur beeinflussen.

Die vorgeschlagene Interpretation der Entstehung der a- bzw. c-Textur in Polymeren stimmt mit den berichteten Ergebnissen aus den

Druckversuchen überein. Voraussetzung für das Entstehen der a- bzw. c-Textur ist das Vorhandensein von Reihenkeimen. Entsprechend der hydrodynamischen Theorie der Reihenkeimbildung[39] entstehen Reihenkeime nur beim Vorliegen von Geschwindigkeitsgradienten oberhalb von ca. 50 $s^{-1}$. Da bei der verwandten Verformungsgeschwindigkeit in einachsigen Druckversuchen keine Geschwindigkeitgradienten dieser Größe vorhanden sind, ist keine Textur zu erwarten.

## 5. Zusammenfassung

Eine große Zahl von Untersuchungen haben gezeigt, daß die Struktur und die Eigenschaften von Polymeren im wesentlichen davon abhängen, ob die Erstarrung ohne die Einwirkung äußerer Kräfte oder unter Dehnung erfolgt. Um den Einfluß der Dehnung und der Dehnungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation zu untersuchen, wurden PE-Proben mit sphärolithischer Ausgangsstruktur im schmelzflüssigen Zustand während des Erstarrens um verschiedene Beträge verstreckt. Dabei stellte sich eine mit wachsender Dehnungsgeschwindigkeit zunehmende Ausrichtung der kristallografischen a-Achse parallel zur Zugrichtung ein, die beim Überschreiten eines kritischen Dehnungswertes spontan in eine c-Orientierung umschlug. Es konnte nachgewiesen werden, daß unabhängig vom Betrag der Gesamtdehnung $\varepsilon$ nur der von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängige elastische Anteil der Dehnung in der Schmelze $\varepsilon_{el}$ für das Zustandekommen und die Schärfe der Orientierung verantwortlich ist. Diese Befunde lassen sich mit Hilfe des folgenden Modells, das eine Modifikation des Reihenkeimmodells von Keller darstellt, verstehen.

Erstarrt eine Schmelze unter äußerer Spannung, so werden zwei Teilprozesse des Erstarrungsvorganges durch diese Spannung beeinflußt: Die Zahl der Keimstellen für Reihenkeimbildung nimmt mit steigender Spannung zu, und die Drehung der wachsenden Lamellen um die Wachstumsrichtung (kristallografische b-Achse) wird mit steigender Spannung ungleichmäßiger in dem Sinn, daß die a-Achse einer unter Spannung wachsenden Lamelle bevorzugt in der Spannungs-

richtung liegt, und die c-Achse diese Richtung meidet. Die Ursache für diesen Orientierungseffekt ist die in der Lamelle gespeicherte elastische Energie. Diese Energie hat bei einem einachsigen Spannungszustand ein Minimum, wenn die a-Achse (minimaler Elastizitätsmodul) parallel zur Spannungsrichtung liegt und ein Maximum, wenn die c-Achse (maximaler E-Modul) in diese Richtung orientiert ist. Da die Wachstumsgeschwindigkeit einer Lamelle umso höher ist, je geringer die gespeicherte elastische Energie ist, wachsen Lamellen mit der a-Achse parallel zur äußeren Spannung am schnellsten und bestimmen die Textur (Wachstumsauslese).

Aus dieser Kopplung zwischen der Reihenkeimdichte, der Lamellenorientierung und der äußeren Spannung folgt, daß drei Arten des Erstarrungsablaufes möglich sind:

1. Ohne äußere Spannung entstehen von Punktkeimen ausgehend gleichförmig drehende Lamellen, die in alle Richtungen des Raumes wachsen (Sphärolithen).

2. Bei äußeren Spannungen, die so klein sind, daß der mittlere Reihenkeimabstand größer als die halbe Drehperiode der Lamellen ist, wachsen Lamellen ausgehend von den Reihenkeimen epitaktisch in radialer Richtung in die Schmelze. Diese Lamellen drehen aus energetischen Gründen so um ihre Wachstumsrichtung, daß ihre a-Achse bevorzugt parallel zur Richtung der äußeren Spannung liegt. Diese Ausrichtung ist um so besser, je höher die äußere Spannung ist und ergibt die beobachtete a-Orientierung, die in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopisch

beobachteten Morphologien steht.

3. Ist die äußere Spannung so groß, daß der mittlere Abstand der Reihenkeime kleiner als die halbe Drehperiode der Lamellen ist, so behindern sich die Lamellen benachbarter Reihenkeime im Wachstum, bevor die Lamellen die Möglichkeit haben, durch Drehung ihre a-Achse parallel zur äußeren Spannung zu stellen. Die mittlere Lamellenorientierung wird also durch die Textur der Reihenkeime bestimmt und ist daher eine c-Orientierung.

Der beobachtete scharfe Übergang zwischen a- und c-Orientierung stimmt mit diesem Modell überein. Mit steigender Spannung nimmt die a-Ausrichtung nur quadratisch mit der Spannung zu, dagegen sinkt der Reihenkeimabstand exponentiell quadratisch mit der Spannung, so daß es bei einer "kritischen" Spannung zu einem plötzlichen Aussterben der a-orientierten Lamellen kommt.

## 6. Literaturverzeichnis


1. P.H. Geil, Polymer Single Crystals, Wiley Interscience, New York, 1963

2. J. Schultz, Polymer Material Science, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974

3. F.W. Billmeyer Jr., Textbook of Polymer Science, Wiley Interscience, New York, 1962

4. A. Sharples, Introduction to Polymer Crystallisation, Arnold, London, 1966

5. K. Hermann, O. Gerngross und W. Abitz, Z. Phys. Chem., B 10, (1930), 371

6. H. Mark, J. Phys. Chem., 44, (1940), 764

7. C.W. Bunn, Proc. Roy. Soc., A 180, (1942), 82

8. W.M.D. Bryant, J. Polymer Sci., 2, (1947), 547

9. A. Keller, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 51, (1975), 7

10. A. Keller, Phil. Mag., 2, (1957), 1171

11. E.W. Fischer, Z. Naturforschung, 12 A, (1957), 753

12. P.H. Till, J. Polymer Sci., 24, (1957), 301

13. R.P. Palmer and A.J. Cobbold, Makromol. Chem., 74, (1964), 174

14. A. Keller and S. Sawada, Makromol. Chem., 74, (1964), 190

15. C.W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, (1939), 482

16. H.G. Zachmann, Angew. Chem., 84, (1974), 283

17. J. Petermann and H. Gleiter, Phil. Mag., 31, (1975), 929

18. C.W. Bunn and T.C. Alcock, Trans. Faraday Soc., 41, (1945), 317

19. L.B. Morgan, J. Appl. Chem., 4, (1954), 160

20. P.J. Flory and A.D. Mc Intyre, J. Polymer Sci., 58, (1955),592

21. L. Mandelkern, Growth and Perfection of Crystals, Wiley Interscience, New York, 1958

22. J.D. Hoffmann and J.I. Lauritzen Jr., J. Res. Natl. Bur. Stds., 65 A, (1961), 297

23. H. Staudinger and R. Signer, Z. Kris., 70, (1929), 193

24. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, (1955), 291

25. F.P. Price, J. Polymer Sci., 37, (1959), 71

26. A. Keller, J. Polymer Sci., 39,(1959), 151

27. R. Eppe, E.W. Fischer and H.A. Stuart, J. Polymer Sci., 34, (1959), 721

28. P.H. Lindenmeyer and V.F. Holland, J. Appl. Phys., 35, (1964), 55

29. W.O. Statton, J. Polymer Sci., C 20, (1967), 117

30. A.K. Van der Vegt and P.P.A. Smit, Advances in Polymer Science Monograph 26, Soc. Chem. Ind., London, (1967), 313

31. R.B. Williamson and W.F. Busse, J. Appl. Phys., 38, (1967), 4187

32. E.S. Clark, S.P.E. Journal, 23, (1967), 46

33. K. Kobayashi and T. Nagasawa, 5th Intern. Conf. Rheol., Kyoto, 1968

34. T. Kawai et al, Kolloid-Z. Z. Polymere, 229, (1969), 168

35. C.L. Sieglaff and K.J. O'Leary, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints,10, (1969), 57

36. J.H. Southern et al, Makromol. Chem., 162, (1972), 19

37. V.G. Baranov et al, J. Polymer Sci., C 38, (1972), 61

38. L.E. Dowd, S.P.E. Journal, 28, (1972), 22

39. A. Keller and M.R. Mackley, Pure Appl. Chem., 39, (1974), 195

40. S. Mitsuhashi, Bull. Textile Res. Inst. (Japan), 66, (1963), 1

41. A.J. Pennings and A.M. Kiel, Kolloid-Z. Z. Polymere, 205, (1965), 160

42. D. Luch and G.S. Yel, J. Appl. Phys. 43, (1972), 4236

43. T. Nagasawa and Y. Shimomura, J. Polym. Sci., Polym. Ed., 12, (1974), 2291

44. K. Kobayashi, in 1., 465

45. P.J. Flory, J. Chem. Phys., 15, (1947), 397

46. J.H. Southern and R.S. Porter, J. Appl. Polymer Sci.,14,(1970), 2305

47. J.H. Southern, R.S. Porter and H.E. Bain, J. Polymer Sci., A-2, 10, (1972), 1135

48. D. Rees and D. Bassett, J. Polymer Sci., B 7, (1969), 273

49. K. Katayama, T. Amano and K. Nakamura, Kolloid-Z. Z. Polymere, 226, (1968), 125

50. B. Cayrol and J. Petermann, J. Macromol. Sci. Phys., B 10, (1974), 305

51. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C 15, (1966), 427

52. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C 18, (1967), 123

53. R.G. Vadimsky, H.D. Keith and F.J. Padden, J. Polymer Sci., A-2, (1969), 1367

54. V.A. Marikhin et al, Vysomol. soyed., A 14, (1972), 2457

55. D.R. Holmes, R.G. Miller, R.P. Palmer and C.W. Bunn, Nature, 171, (1953), 1104

56. S.L. Aggarwal, G.P. Tilley and O.J. Sweeting, J. Appl. Polymer Sci., 1, (1959), 91

57. S.L. Aggarwal, G.P. Tilley and O.J. Sweeting, J. Polymer Sci., 51, (1961), 551

58. R.S. Stein and J.T. Judge, J. Appl. Phys., 32, (1961), 2357

59. F.R. Anderson, J. Polymer Sci., B 3, (1965), 721

60. K. Kobayashi, J. Polymer Sci., C 15, (1966), 163

61. A. Keller, J. Polymer Sci., 15, (1955), 31

62. A. Keller and M.J. Machin, J. Macromol. Sci.- Phys. , B 1, (1967), 41

63. M.J. Hill and A. Keller, J. Macromol. Sci.-Phys., B 5, (1971), 591

64. M.J. Hill and A. Keller, J. Macromol. Sci.-Phys., B 3, (1969), 153

65. C.G. Vonk, Kolloid-Z., 206, (1965), 121

66. E.H. Andrews, J. Polymer Sci., A-2, (1966), 668

67. C.A. Garber and E.S. Clark, J. Macromol. Sci.-Phys., B 4, (1970), 499

68. C.R. Desper, J. Appl. Polymer Sci., 13, (1969), 168

69. D.R. Holmes and R.P. Palmer, J. Polymer Sci., 31, (1958), 345

70. H. Haberkorn, H. Hendus und G. Kanig, Angew. Makromol. Chem., 40,41, (1974), 325

71. N. Nagasawa, T. Matsumura and S. Hashino, Appl. Polym. Symp., 20, (1973), 295

72. T. Kawai, M. Iguchi and T. Tonami, Kolloid-Z., 228, (1967), 28

73. W.R. Krigbaum and J.R. Roe, J. Chem., Phys., 41, (1964), 737

74. R. Kitamaru, H.D. Chu and W. Tsuji, J. Polymer Sci., B 5, (1967), 237

75. C.S. Barett and T.B. Massalski, Structure of Metals, Mc Graw-Hill, New York, 1966

76. G. Wassermann und J. Grewen, Texturen metallischer Werkstoffe, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962

77. G. Kanig, Kolloid-Z. Z. Polymere, 251, (1973), 782

78. J.D. Hoffmann, J.J. Weeks and W.M. Murphy, J. Res. Natl. Bur. Stds., 63 A, (1959), 67

79. R.S. Porter and J.H. Johnson, Trans. Soc. Rheol., 11, (1967), 259

80. K. Kobayashi and T. Nagasawa, J. Polymer Sci.-Phys., B 4, (1970), 331

81. F.P. Reding and E.R. Walter, J. Polymer Sci., 38, (1959), 141

82. H.D. Keith and F.J. Padden Jr., Bull, Am. Phys. Soc., 7, (1962), 207

83. P.H. Lindenmeyer and V.F. Holland, J. Appl. Phys., 35, (1964), 55

84. I. Sakurada, T. Ito and T. Nakamae, J. Polymer Sci., C 15, (1966), 15

85. A. Odajima and T. Maeda, J. Polymer Sci., C 15, (1966), 55

86. N. Arnaud, J. Macromol. Sci., B 1, (1967), 445

7. Abbildungen

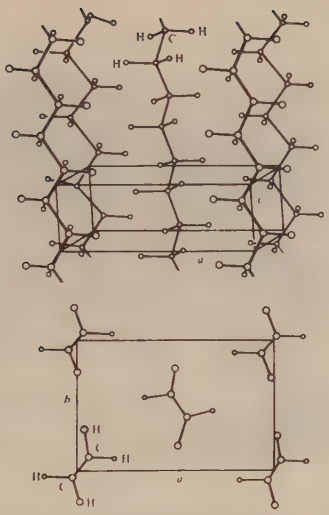

Abb. 1: Anordnung der Molekülketten in Polyäthylen-kristalliten
a = 0,741 nm, b = 0,494 nm, c = 0,253 nm [nach 15)]

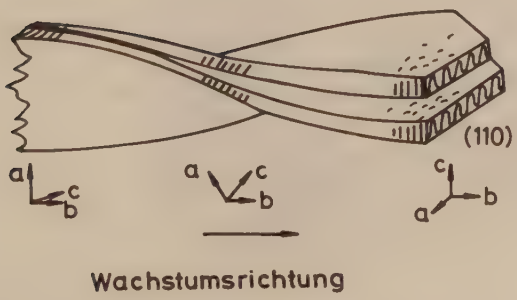


Abb. 2: Anordnung der Lamellen beim Sphärolithwachstum

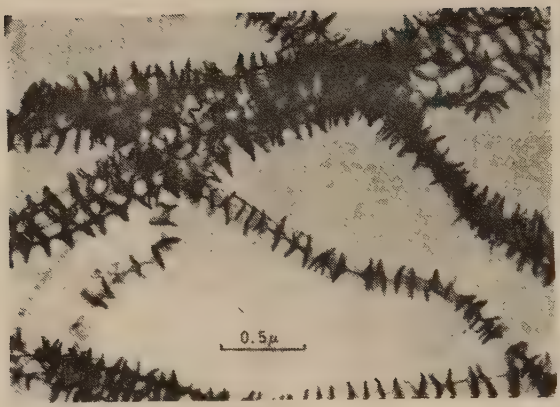


Abb. 3: Shish-Kebab-Struktur, hervorgerufen durch Rühren unterkühlter PE-Lösungen. Man erkennt auf einen Zentralfaden aufgewachsene Lamellen. [nach 41)]

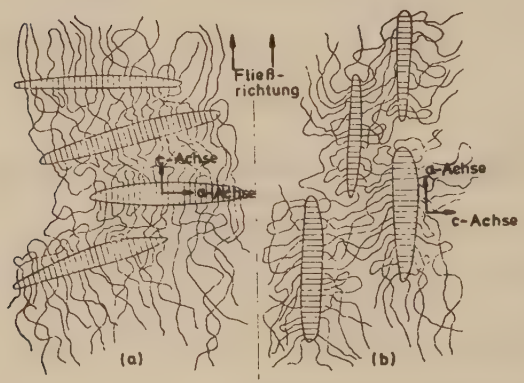


Abb. 4: Modell der a-Orientierung nach Aggarwal et al [56)57)]

(a) Bildung von Keimen mit der c-Achse parallel zur Fließrichtung

(b) Drehung der Keime mit sich daraus ergebender Anordnung der a-Achse parallel zur Fließrichtung, hervorgerufen durch das Fließen

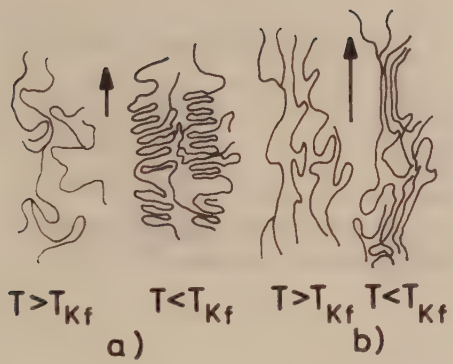


Abb. 5: Kristallisation unter Spannung nach Judge und Stein [58)]
a) intramolekulare Kristallisation
b) intermolekulare Kristallisation

$T_{kf}$ = Schmelztemperatur

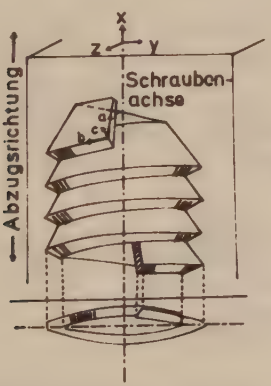


Abb. 6: Helixartiges Lamellenwachstum nach Kobayashi [60)]

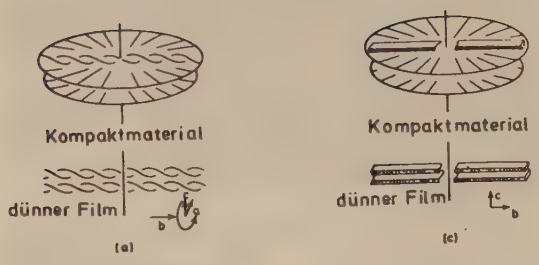


Abb. 7: Reihenstrukturmodell nach Keller [61)]
(a) Kristallisation unter niedrigen Spannungen
(b) Kristallisation unter hohen Spannungen
Spannungsrichtung vertikal

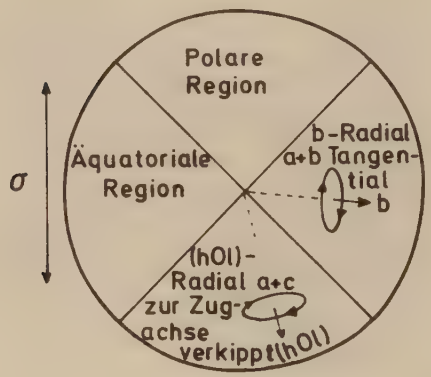


Abb. 8: Modell eines anisotrop wachsenden Sphärolithen nach Desper 68)
Äquatoriale Region: Reihenstruktur nach Keller [53)]
Polare Region : (hOl)-Achse mit h >> 1 parallel zur Abzugsrichtung

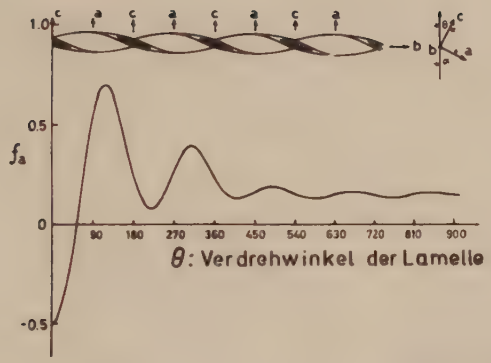


Abb. 9: Stabstruktur nach Nagawawa et al [71]
Für jeden Wert von $\Theta > 45^{\circ}$ ergibt sich ein Wert für $f_a > 0$, der gleichbedeutend mit einer vorzugsweisen Anordnung von a in Zugrichtung ist.

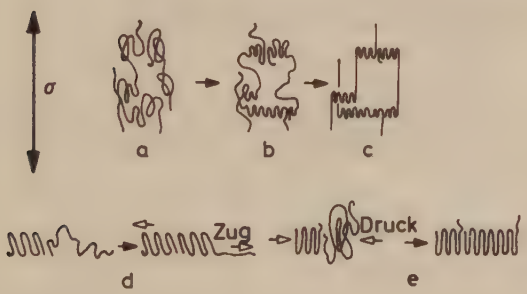


Abb. 10: Kristallisation unter Spannung nach Kawai et al [72]

a)-c) Primäre Kristallisation einzelner Lamellen mit dazwischenliegenden gestreckten Verbindungsmolekülen

d) Sekundäre Kristallisation unter niedriger Spannung

e) Sekundäre Kristallisation unter hoher Spannung

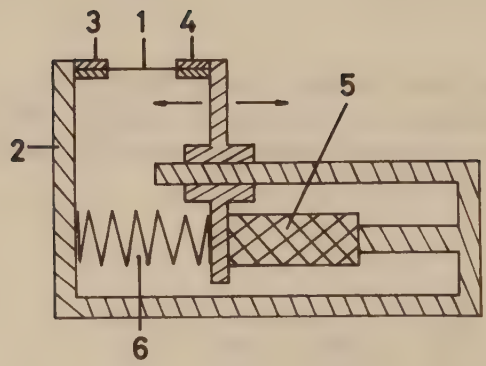


Abb. 11: Prinzipskizze der Dehnungsvorrichtung für Flachfolien

1 PE-Folie
2 Rahmen
3 feststehende Klemmbacke
4 bewegliche Klemmbacke
5 Distanzstück
6 Feder

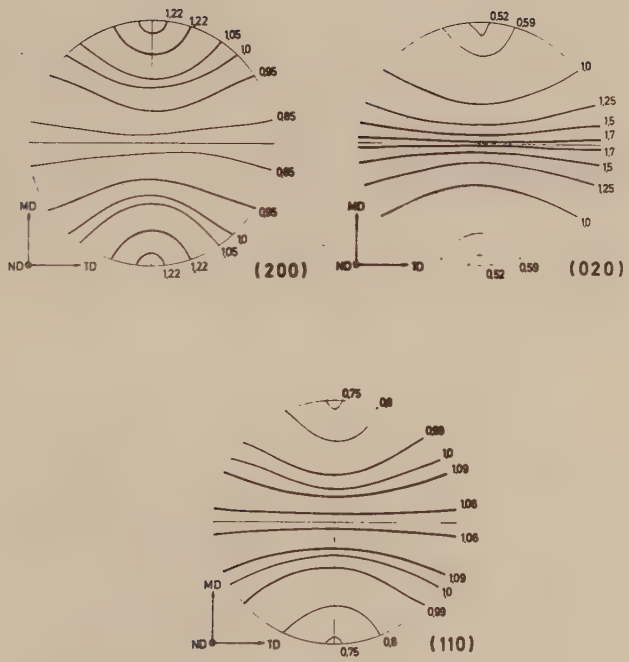


Abb. 12: Polfiguren der Probe A

Dehnung = 210 %  Dehnungsgeschwindigkeit = 0,2 $s^{-1}$

MD = Abzugsrichtung

TD = Querrichtung

ND = Normalenrichtung

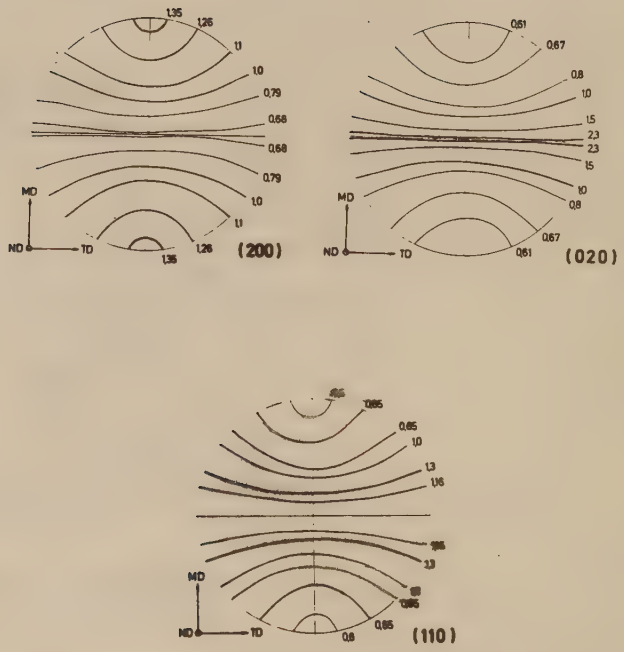


Abb. 13: Polfiguren der Probe B
Dehnung = 350 %
Dehnungsgeschwindigkeit = 1,1 $s^{-1}$
MD = Abzugsrichtung
TD = Querrichtung
ND = Normalenrichtung

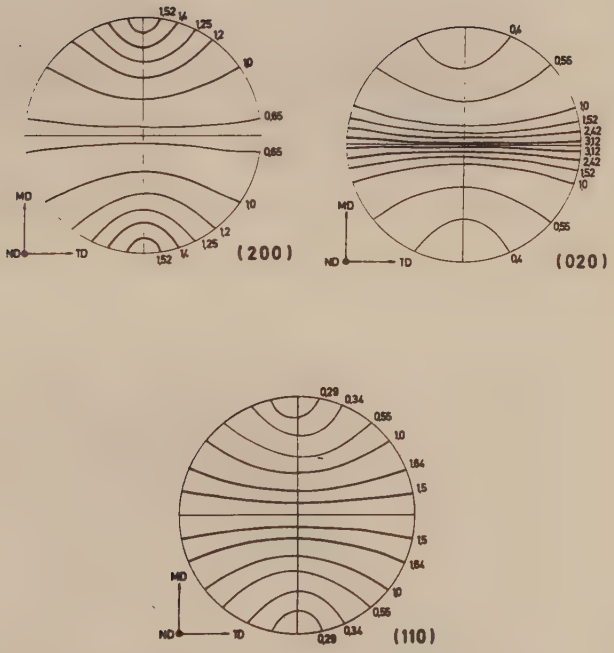


Abb. 14: Polfiguren der Probe C
Dehnung = 290 % Dehnungsgeschwindigkeit = 2,6 $s^{-1}$
MD = Abzugsrichtung
TD = Querrichtung
ND = Normalenrichtung

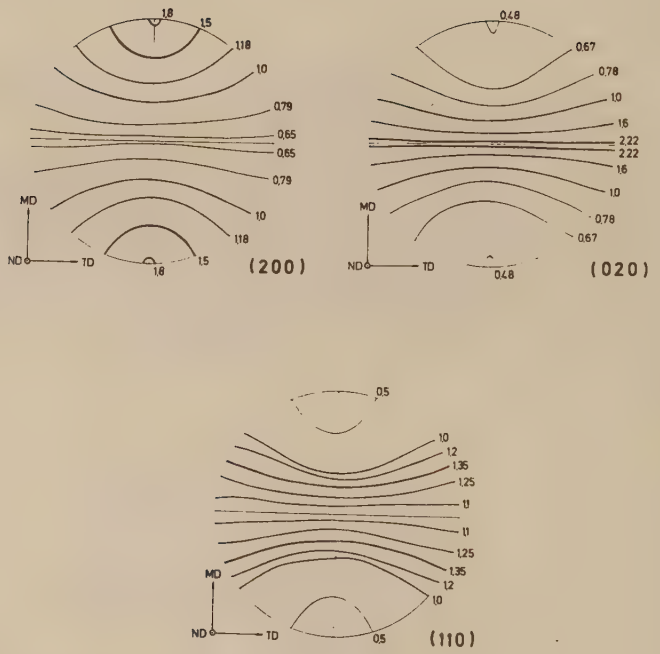


Abb. 15: Polfiguren der Probe D

Dehnung = 350 %

Dehnungsgeschwindigkeit = 3,9 $s^{-1}$

MD = Abzugsrichtung

TD = Querrichtung

ND = Normalenrichtung

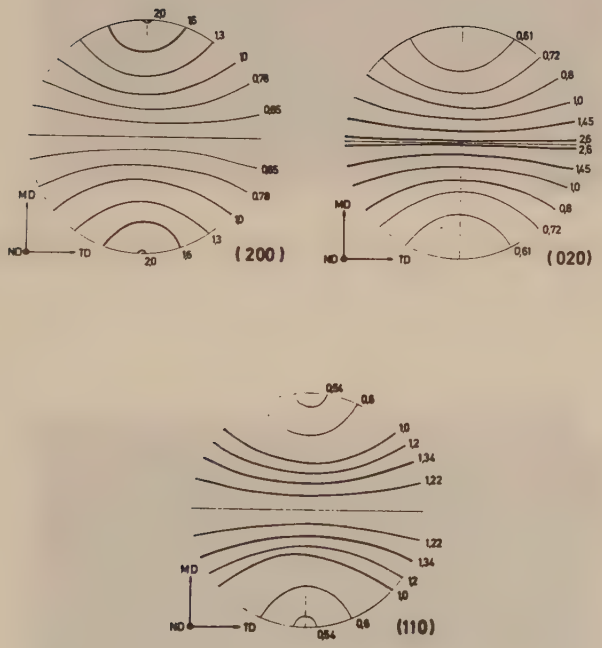


Abb. 16: Polfiguren der Probe E

Dehnung = 190 %  Dehnungsgeschwindigkeit = 5,3 $s^{-1}$

MD = Abzugsrichtung

TD = Querrichtung

ND = Normalenrichtung

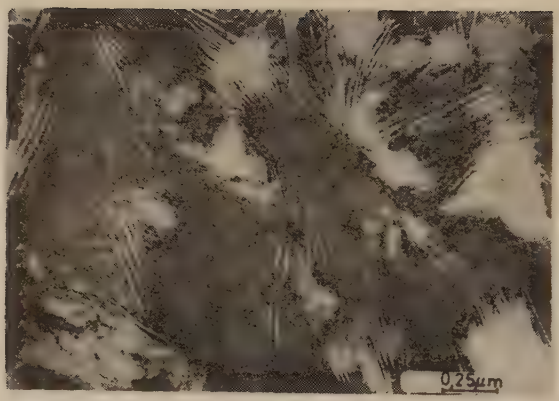


Abb. 17: Dünnschnitt einer orientierungsfreien, sphärolithischen Probe

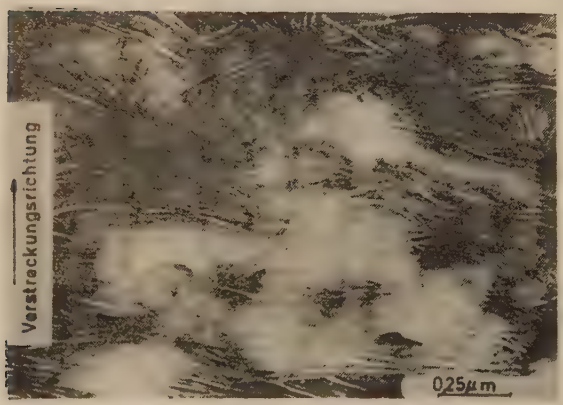


Abb. 18: Dünnschnitt parallel zur Zugrichtung einer mit $\dot{\varepsilon} << \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ verstreckten Rundprobe

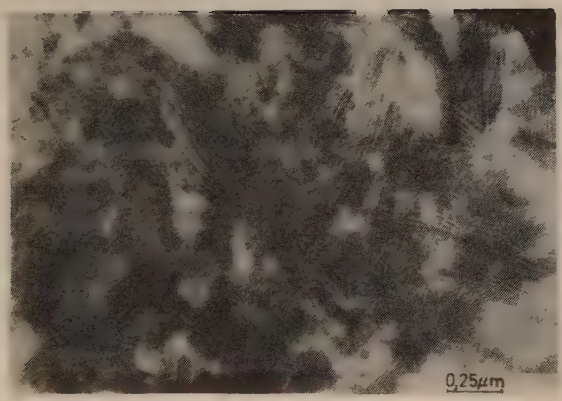


Abb. 19: Dünnschnitt senkrecht zur Zugrichtung einer mit $\dot{\varepsilon} << \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ verstreckten Rundprobe

Abb. 20: Dünnschnitt parallel zur Zugrichtung einer mit $\dot{\varepsilon} \approx \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ verstreckten Rundprobe

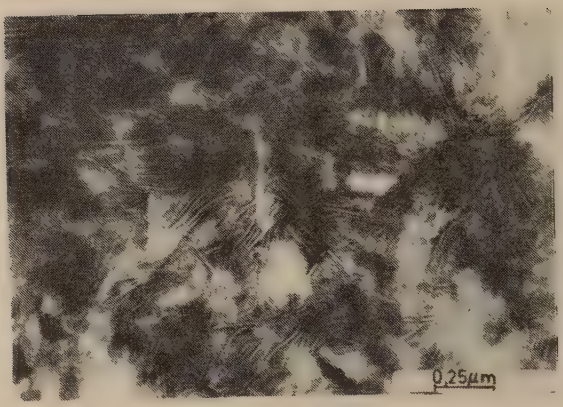


Abb. 21: Dünnschnitt senkrecht zur Zugrichtung einer mit $\dot{\varepsilon} \approx \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ verstreckten Rundprobe

Abb. 22: Dünnschnitt parallel zur Zugrichtung eines mit $\dot{\varepsilon} > \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ verstreckten Fadens [70)]
Zugrichtung vertikal

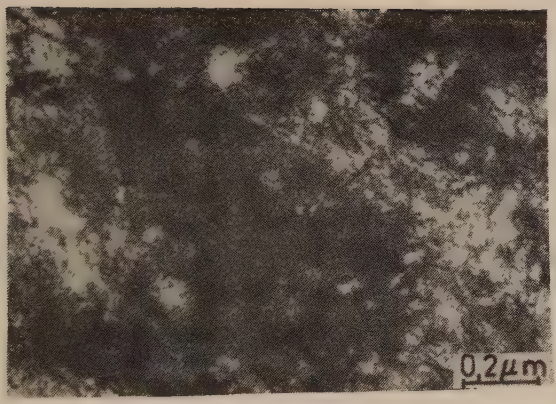


Abb. 23: Dünnschnitt senkrecht zur Zugrichtung eines mit $\dot{\varepsilon} > \dot{\varepsilon}_{R\ max}$ verstreckten Fadens [70)]

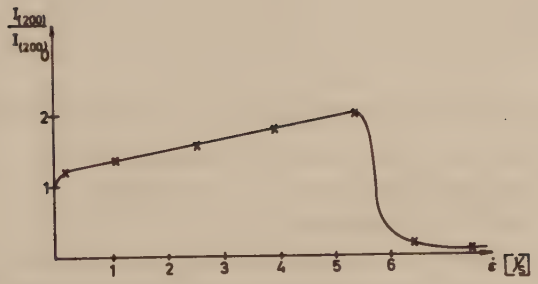


Abb. 24: Verteilungsdichte des (200)-Reflexes in Abzugsrichtung

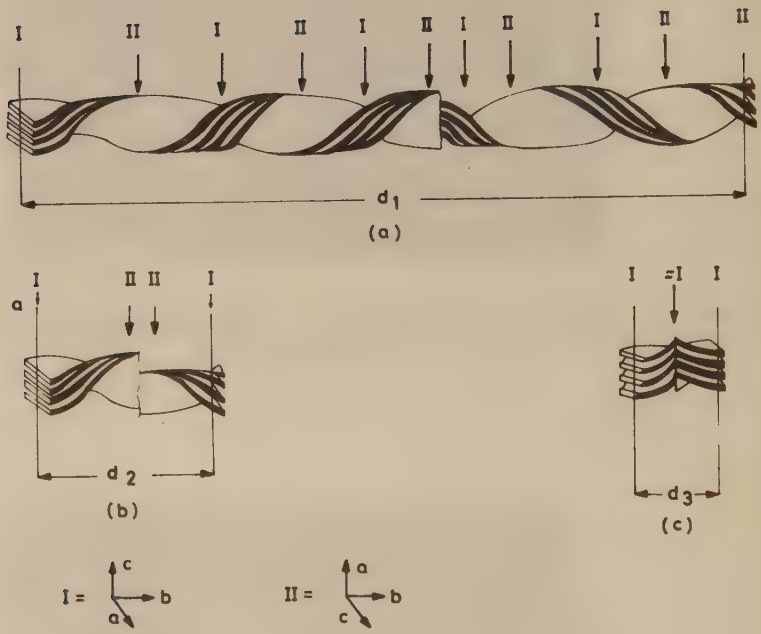


Abb. 25: Modell für die Kristallisation unter Fließbedingungen

(a) Bei großem Abstand der Reihenkeime ($d_1$) ist mehrfache Lamellendrehung möglich; es stellt sich eine schwache a-Orientierung ein.

(b) Abstand der Reihenkeime ($d_2$) ist genau so groß, daß nur eine Vierteldrehung der Lamellen möglich; Maximum der a-Orientierung.

(c) Geringer Abstand der Reihenkeime ($d_3$), so daß keine Lamellendrehung mehr möglich; spontaner Umschlag in die c-Orientierung.

Spannungsrichtung vertikal

Herrn Professor Dr. rer. nat. H. Gleiter gilt mein besonderer Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete Bereitschaft zu anregenden Diskussionen.

Herrn Professor Dr.-Ing. E. Hornbogen bin ich für viele wertvolle Hinweise und Diskussionsbeiträge dankbar.

Herrn Dr. K. v.Bassewitz i.H. Chemische Werke Hüls, Marl und der Zentralen Anwendungsabteilung der Firma Bayer AG, Leverkusen danke ich für die Anfertigung der Ultradünnschnitte.

Ich bedanke mich bei allen Angehörigen des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.